

0151321

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1040 U.S. PRO  
10/075619  
02/15/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-040618

出 願 人

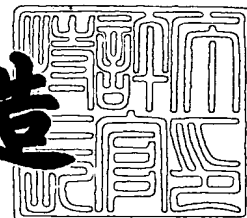
Applicant(s):

株式会社東芝

2001年10月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3092720

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000100330

【提出日】 平成13年 2月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 パターン形成方法

【請求項の数】 15

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横  
浜事業所内

    【氏名】 高橋 理一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横  
浜事業所内

    【氏名】 早崎 圭

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横  
浜事業所内

    【氏名】 伊藤 信一

【特許出願人】

    【識別番号】 000003078

    【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

    【識別番号】 100058479

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴江 武彦

    【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 パターン形成方法  
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被処理基板上に感光性レジスト膜を塗布する工程と、  
前記感光性レジスト膜に対して露光を行う工程と、  
露光された感光性レジスト膜の表面に、酸化作用を有する酸化性液体を塗布し、  
該酸化性液体により該レジスト膜の表面を酸化して酸化層を形成する前処理を行う工程と、  
表面が酸化された前記感光性レジスト膜に対して現像液を供給して、該レジスト膜の現像を行う工程と、  
前記被処理基板の表面に洗浄液を供給して、該基板を洗浄する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】

前記前処理は、前記感光性レジスト膜に対する前記現像液及び洗浄液の接触角が低下するまで行うことを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】

前記酸化性液体として、オゾン、酸素、一酸化炭素及び過酸化水素の少なくとも一つを含む水溶液を用いることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】

前記前処理では、  
前記酸化層は、該レジスト膜の深さ方向に 5 n m 以上形成されないようにすることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

前記酸化性液体として、オゾンの濃度が 5 p p m 以下の水溶液を用いることを特徴とする請求項 4 に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】

前記前処理では、前記酸化性液体により該レジスト膜を構成する高分子が分解

されないように、前記感光性レジスト膜の表面を酸化して前記酸化層を形成することを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

前記前処理では、前記酸化性液体により前記酸化層内の該レジスト膜を構成する高分子が分解された侵蝕層が、該レジスト膜の深さ方向に 5 n m 未満形成される工程であって、

前記感光性レジスト膜上に前記現像液を供給する際、前記侵蝕層に該現像液が染みこんだ膨潤層を形成する工程と、

前記洗浄液を被処理基板上に供給し、前記膨潤層を剥離する工程とを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 8】

前記感光性レジスト膜に対して現像液の供給を行う方法は、前記感光性レジスト膜表面に対して現像液吐出ノズルから現像液を吐出しつつ、前記被処理基板と前記現像液吐出ノズルとを相対的に移動させて、現像液膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

前記感光性レジスト膜の表面に供給された前記酸化性液体を除去し、被処理基板表面を乾燥させることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 0】

前記酸化性液体を塗布し、塗布された酸化性液体からなる液膜を薄膜化する工程と、

薄膜化された液膜が形成された状態で前記現像液膜の形成を行う工程とを有する特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 1】

前記現像を行う工程は、前記現像液膜の形成後、該現像液膜を攪拌する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 2】

主面に薄膜が形成された被処理基板の外部に設けられた薬液保持部にアルカリ溶液を供給する工程と、

前記被処理基板の主面上に、オゾンを含む水溶液であるオゾン水を供給して前記薄膜の表面を改質しつつ、改質に用いられたオゾン水を、前記アルカリ溶液が保持されている前記薬液保持部に誘導する工程と、

前記薬液保持部に誘導されたオゾン水中のオゾンを、該薬液保持部に保持されているアルカリ溶液により分解する工程と、

前記アルカリ溶液と、オゾンが分解されたオゾン水とを前記薬液保持部から排出する工程とを含むことを特徴とする薬液処理方法。

【請求項 1 3】

主面に薄膜が形成された被処理基板の外部に設けられた薬液保持部にアルカリ溶液を供給する工程と、

前記被処理基板の主面上に、オゾンを含む水溶液であるオゾン水を供給して前記薄膜の表面を改質しつつ、改質に用いられたオゾン水を前記アルカリ溶液が保持されている薬液保持部に誘導する工程と、

前記薬液保持部に誘導されたオゾン水中のオゾンを、該薬液保持部に保持されているアルカリ溶液により分解する工程と、

表面が改質された前記被処理基板の主面上にアルカリ溶液を供給し、該アルカリ溶液により該薄膜を選択的にエッチングしつつ、エッチングに用いられたアルカリ溶液を前記薬液保持部に保持する工程と、

前記アルカリ溶液と、オゾンが分解されたオゾン水とを前記薬液保持部から排出する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 1 4】

主面に薄膜が形成された被処理基板の主面上にアルカリ溶液を供給し、該アルカリ溶液により該薄膜を選択的にエッチングする工程と、

前記エッチングに用いられたアルカリ溶液を前記被処理基板の外部に設けられた薬液保持部に保持する工程と、

エッチングが行われた前記被処理基板の主面にオゾンを含む水溶液であるオゾン水を供給して該基板主面を洗浄しつつ、洗浄に用いられたオゾン水を前記薬液保持部に誘導する工程と、

前記薬液保持部に誘導されたオゾン水中のオゾンを、該薬液保持部に保持され

ているアルカリ溶液により分解する工程と、

洗浄が行われた前記被処理基板を乾燥させる工程と、

前記アルカリ溶液と、オゾンが分解されたオゾン水とを前記薬液保持部から排出する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 1 5】

主面に薄膜が形成された被処理基板の外部に設けられた薬液保持部にアルカリ溶液を供給する工程と、

前記被処理基板の主面上にオゾンを含む水溶液であるオゾン水を供給して前記薄膜の表面を改質しつつ、改質に用いられたオゾン水を前記アルカリ溶液が保持されている前記薬液保持部に誘導する工程と、

前記薄膜が改質された前記被処理基板の主面上にアルカリ溶液を供給して該薄膜を選択的にエッチングしつつ、エッチングに用いられたアルカリ溶液を前記薬液保持部に保持する工程と、

前記薄膜がエッチングされた前記被処理基板主面をオゾン水にさらして洗浄しつつ、洗浄に用いられたオゾン水を前記薬液保持部に誘導する工程と、

前記薬液保持部に誘導されたオゾン水中のオゾンを、該薬液保持部に保持されているアルカリ溶液により分解する工程と、

洗浄された前記被処理基板を乾燥させる工程と、

前記アルカリ溶液と、オゾンが分解されたオゾン水とを前記薬液保持部から排出する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体デバイス、U L S I、電子回路部品、液晶表示素子等の製造に於ける、パターン形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体素子の寸法の微細化と基板の大口径化とにともない、従来の現像方法による現像起因の致命的欠陥の発生、基板面内、チップ内でのパターン寸法の不均



一性などが大きな問題となってきた。これらの問題に対し、一般には、現像時間の制御、現像液の改善、リンス液の薬液化、リンス時間延長、リンス回数増加など、プロセスをより複雑にする方向で、解決策の探求が行われており、単純かつ効果の大きい新規プロセスが必要とされている。

【0003】

従来の露光・熱処理後の基板の現像工程では、一般的に、被処理基板に直接現像液を吐出し現像を開始するか、純水を吐出し低回転で振り切り基板表面に薄い水の層を形成させ、予め基板をぬらすことで見かけ上被処理基板表面の現像液に対するぬれ性を向上させた後、現像液と基板上に吐出し、現像を行う方法が用いられている。

【0004】

純水を用いた現像前処理では、予め基板をぬらすことで基板上で現像液がはじかれることがある程度防ぐことができ、面内均一性を向上させることができた。しかし、加工寸法の微細化に伴い、従来法では解決できない、微小領域での寸法の差の問題が発生し、現像をより精密に行う必要がでている。また、現像起因による欠陥が多数発生し、歩留まり低下をもたらす重大な問題となっている。従来の現像工程では、これらの問題を解決しえず、純水による前処理ではこれらの問題に対し、全く効果を示さない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、半導体素子の寸法の微細化と基板の大口径化とにともない、現像工程における微小領域の寸法差および基板面内全域での寸法差が生じ、現像をより精密に行う必要があった。また、現像により発生する致命的欠陥を削減する必要があった。

【0006】

本発明の目的は、レジスト膜に形成されたパターンの基板全域および微小領域における寸法差を抑制し、現像工程における欠陥を低減し得るパターン形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

〔構成〕

本発明は、上記目的を達成するために以下のように構成されている。

【0008】

(1) 本発明のパターン形成方法は、被処理基板上に感光性レジスト膜を塗布する工程と、前記感光性レジスト膜に対して露光を行う工程と、露光された感光性レジスト膜の表面に、酸化作用を有する酸化性液体を塗布し、該酸化性液体により該レジスト膜の表面を酸化して酸化層を形成する前処理を行う工程と、表面が酸化された前記感光性レジスト膜に対して現像液を供給して、該レジスト膜の現像を行う工程と、前記被処理基板の表面に洗浄液を供給して、該基板を洗浄する工程とを含むことを特徴とする。

【0009】

露光後の感光性レジスト膜に酸化作用を有する酸化性液体を晒して、感光性レジスト膜表面を酸化することにより、現像工程において、現像液中に存在するイオン分子、パーティクル分子とレジスト表面との間に働く相互作用を変化させることができる。マクロな立場からみると、基板上の露光部と非露光部のレジスト膜表面の接触角を変化させることを意味し、この結果、局所的な領域内での非露光部に対する露光部の面積比の大小により生じる現像初期の現像速度の差を低減し、現像初期の現像液流動の速度、方向を均一にすることができる。現像中の生成される溶解生成物は現像液の流動に乗り、現像液とともに流れるが、現像液の流れを制御することにより、結果的に現像中に発生する生成物を制御することができる。

【0010】

該被処理基板上のレジスト表面に酸化作用を有する液体としてレジストを侵蝕しない程度の低濃度オゾン水を用い、現像前のレジスト表面改質によりレジスト表面の接触角を低下させることで、現像により発生する有機物パーティクルの表面の分子とレジスト表面分子との間に現像液または洗浄液を介して生じる相互作用の効果を低下させ、現像中及び洗浄中の有機物パーティクルの付着を防ぐことで歩留まり向上に著しい効果がある。

## 【 0 0 1 1 】

これらのことにより現像工程における加工パターンの均一性を著しく向上させ、また、現像工程における致命的欠陥の発生を著しく低減することができる。したがって、現像工程での歩留まりを大幅に向上させることができる。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の好ましい実施態様を以下に記す。

前記前処理は、前記感光性レジスト膜に対する前記現像液及び洗浄液の接触角が低下するまで行うこと。

前記前処理では、前記酸化層は、該レジスト膜の深さ方向に 5 n m 以上形成されないようにすること。前記酸化性液体として、オゾンの濃度が 5 p p m 以下の水溶液を用いること。前記酸化層内の前記感光性レジスト膜を構成する高分子が前記酸化性液体により分解された侵蝕層が形成されないこと。

## 【 0 0 1 3 】

前記前処理では、前記酸化性液体により前記酸化層内の該レジスト膜を構成する高分子が分解された侵蝕層が、該レジスト膜の深さ方向に 5 n m 未満形成される工程であって、前記感光性レジスト膜上に前記現像液を供給する際、前記侵蝕層に該現像液が染みこんだ膨潤層を形成する工程と、前記洗浄液を被処理基板上に供給し、前記膨潤層を剥離する工程とを含むこと。

現像時に侵蝕領域に対してレジスト表層に現像液を染み込ませて薄い膨潤層を形成し、洗浄時に該膨潤層を剥離することにより、有機物パーティクルがレジスト表面に付着することを防ぐことで歩留まり向上に著しい効果がある。

## 【 0 0 1 4 】

前記感光性レジスト膜に対して現像液の供給を行う際、前記感光性レジスト膜表面に対して現像液吐出ノズルから現像液を供給しつつ、前記被処理基板と前記現像液吐出ノズルとを相対的に移動させて、現像液膜を形成すること。

## 【 0 0 1 5 】

感光性レジスト膜表面に対して現像液吐出ノズルから現像液を供給しつつ、前記被処理基板と前記現像液吐出ノズルとを相対的に移動させて現像液を供給するスキャン現像における現像時間の均一化、現像初期における液流動の抑制、局所

的な領域における露光部非露光部の面積比の大小により生じる現像速度差の低減による、基板面内でのレジスト加工寸法の均一化に著しい効果を有する。

【0016】

前記酸化性液体を塗布し、塗布された酸化性液体からなる液膜を薄膜化する工程と、薄膜化された液膜が形成された状態で前記現像液膜の形成を行うこと。

被処理基板上に僅かに液膜を残し、液膜上にアルカリ液を供給することによって、現像液中のアルカリイオンを失活させることができ、それにより現像吐出開始端と現像吐出終端における現像時間の差の緩和させて、現像開始時間を面内で揃えることができ、現像を均一に行うことができる。

【0017】

また、オゾン水を用いたプロセスに関し、使用したオゾン水中に残存するオゾンを経やかに分解して排出する手段は以下のように構成されている。

【0018】

(2) 本発明の基板処理に使用した薬液の薬液処理方法は、主面に薄膜が形成された被処理基板の外部に設けられた薬液保持部にアルカリ溶液を供給する工程と、前記被処理基板の主面上に、オゾンを含む水溶液であるオゾン水を供給して前記薄膜の表面を改質しつつ、改質に用いられたオゾン水を、前記アルカリ溶液が保持されている前記薬液保持部に誘導する工程と、前記薬液保持部に誘導されたオゾン水中のオゾンを経、該薬液保持部に保持されているアルカリ溶液により分解する工程と、前記アルカリ溶液と、オゾンが分解されたオゾン水とを前記薬液保持部から排出する工程とを含むことを特徴とする。

例えば、現像前に被処理基板主面上の薄膜の表面改質に用いられたオゾン水を処理することができる。

【0019】

(3) 本発明のパターン形成方法は、主面に薄膜が形成された被処理基板の外部に設けられた薬液保持部にアルカリ溶液を供給する工程と、前記被処理基板の主面上に、オゾンを含む水溶液であるオゾン水を供給して前記薄膜の表面を改質しつつ、改質に用いられたオゾン水を前記アルカリ溶液が保持されている薬液保持部に誘導する工程と、前記薬液保持部に誘導されたオゾン水中のオゾンを経、該

薬液保持部に保持されているアルカリ溶液により分解する工程と、表面が改質された前記被処理基板の主面上にアルカリ溶液を供給し、該アルカリ溶液により該薄膜を選択的にエッチングしつつ、エッチングに用いられたアルカリ溶液を前記薬液保持部に保持する工程と、前記アルカリ溶液と、オゾンが分解されたオゾン水とを前記薬液保持部から排出する工程とを含むことを特徴とする。

現像前に被処理基板主面上の薄膜の表面改質に用いられたオゾン水の処理を行うことができる。

#### 【0020】

(4) 本発明のパターン形成方法は、主面に薄膜が形成された被処理基板の主面上にアルカリ溶液を供給し、該アルカリ溶液により該薄膜を選択的にエッチングする工程と、前記エッチングに用いられたアルカリ溶液を前記被処理基板の外部に設けられた薬液保持部に保持する工程と、エッチングが行われた前記被処理基板の主面にオゾンを含む水溶液であるオゾン水を供給して該基板主面を洗浄しつつ、洗浄に用いられたオゾン水を前記薬液保持部に誘導する工程と、前記薬液保持部に誘導されたオゾン水中のオゾンを、該薬液保持部に保持されているアルカリ溶液により分解する工程と、洗浄が行われた前記被処理基板を乾燥させる工程と、前記アルカリ溶液と、オゾンが分解されたオゾン水とを前記薬液保持部から排出する工程とを含むことを特徴とする。

#### 【0021】

例えば、現像後のリンス工程に用いられたオゾン水の処理を行うことができる。

#### 【0022】

(5) 本発明のパターン形成方法は、主面に薄膜が形成された被処理基板の外部に設けられた薬液保持部にアルカリ溶液を供給する工程と、前記被処理基板の主面上にオゾンを含む水溶液であるオゾン水を供給して前記薄膜の表面を改質しつつ、改質に用いられたオゾン水を前記アルカリ溶液が保持されている前記薬液保持部に誘導する工程と、前記薄膜が改質された前記被処理基板の主面上にアルカリ溶液を供給して該薄膜を選択的にエッチングしつつ、エッチングに用いられたアルカリ溶液を前記薬液保持部に保持する工程と、前記薄膜がエッチングされ

た前記被処理基板主面をオゾン水にさらして洗浄しつつ、洗浄に用いられたオゾン水を前記薬液保持部に誘導する工程と、前記薬液保持部に誘導されたオゾン水中のオゾンを、該薬液保持部に保持されているアルカリ溶液により分解する工程と、洗浄された前記被処理基板を乾燥させる工程と、前記アルカリ溶液と、オゾンが分解されたオゾン水とを前記薬液保持部から排出する工程とを含むことを特徴とする。

現像前に被処理基板主面上の薄膜の表面改質、更に現像後のリンス工程に用いられたオゾン水の処理を行うことができる。

### 【 0 0 2 3 】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を以下に図面を参照して説明する。

### 【 0 0 2 4 】

#### 〔第 1 実施形態〕

##### （ 1 ） 実施形態 1

先ず、本実施形態で用いた薬液塗布装置について説明する。図 1 は、本発明の第 1 の実施形態に係わる薬液塗布装置の概略構成を示す図である。

図 1 に示すように、表面に被処理基板 1 0 0 が固定される固定台 1 0 1 が、固定台 1 0 1 を回転させる回転機構 1 0 2 に接続されている。固定台 1 0 1 上には被処理基板 1 0 0 表面に対してオゾン水、現像液、洗浄液等の薬液を吐出する薬液供給ノズル 1 0 3 が設けられている。薬液供給ノズル 1 0 3 は駆動機構により駆動され、被処理基板に対して相対的に移動する。薬液供給ノズル 1 0 3 の相対的な移動に伴い、薬液を被処理基板 1 0 0 上に吐出することによって、被処理基板上に薬液が塗布される。

### 【 0 0 2 5 】

薬液供給ノズル 1 0 3 は、複数の供給口を持ち、オゾン水、現像液、洗浄液（純水）はそれぞれ独立のノズルから供給される。また、薬液供給ノズル 1 0 3 は薬液吐出時、基板周外から被処理基板上を一方向に走査することで薬液を供給する。

### 【 0 0 2 6 】

また、被処理基板 1 0 0 の上方には、被処理基板 1 0 0 上に塗布された薬液を攪拌する攪拌機構として、中央に吸気孔を設けた平板状の回転円盤からなる整流板 1 0 4、及び整流板の昇降機構が設置されている。

#### 【 0 0 2 7 】

なお、薬液供給ノズル 1 0 3 は、被処理基板上に均一に薬液を供給できるのであれば上記の形態に限らない。また、攪拌機構は、現像中、現像液を攪拌する作用があれば上記の形態に限らない。

#### 【 0 0 2 8 】

次に、この現像液塗布装置を用いたパターン形成方法について図 2 ～図 4 を参照して説明する。

図 2 ( a ) に示すように、被処理基板 1 0 0 上に反射防止膜、化学増幅型レジストを塗布し、KrFエキシマレーザーを用いて露光用マスクを介し所望のパターンを縮小投影露光する。被処理基板基板を熱処理 ( P E B ) し、現像ユニットへ搬送した後、固定台 1 0 1 にて保持する。

#### 【 0 0 2 9 】

次いで、図 2 ( b ) に示すように、被処理基板 1 0 0 表面に、薬液供給ノズル 1 0 3 から 2 p p m 程度の低濃度オゾン水を吐出しオゾン水液膜 2 0 1 形成して、基板 1 0 0 表面全体をオゾン水に 5 ～ 3 0 秒間晒すことによりレジスト表面のみ僅かに酸化させる。

#### 【 0 0 3 0 】

引き続き、図 2 ( c ) に示すように、回転機構 1 0 2 により被処理基板 1 0 0 を 2 0 0 0 r p m で回転させることで、被処理基板 1 0 0 上に形成されたオゾン水液膜 2 0 1 を除去する。

#### 【 0 0 3 1 】

次いで、図 3 ( d ) に示すように、薬液供給ノズル 1 0 3 からカーテン状に現像液を吐出させつつ、薬液供給ノズルを基板 1 0 0 の一方の端から他方の端の走査させることで、被処理基板 1 0 0 表面に現像液膜 2 0 2 を形成し、被処理基板上のレジスト膜の現像を 3 0 ～ 4 5 秒間行う。従来現像を行うのに 6 0 秒間必要であったが、オゾン水前処理を行うことで現像時間が 3 0 ～ 4 5 秒間で行うこと

が出来た。

#### 【0032】

図3 (e) に示すように、現像によりレジスト膜に所望のパターンが得られる時間が経過した後、洗浄ノズルより超純水を被処理基板上へ吐出し、現像を停止させ、現像液及び溶解生成物等を洗い流す。次いで、純水による洗浄を10秒間行った後、図3 (f) に示すように、回転機構102により被処理基板100を高速回転させて表面の純水203' を振り切る。そして、図4 (g) に示すように、被処理基板100表面を乾燥させ、現像工程を終了する。

#### 【0033】

低濃度オゾン水処理により被処理基板上のレジスト表面は酸化される。この結果、レジストの表面にカルボン酸が多く形成され、純水及び現像液に対してぬれ性が増し、より親水性なレジスト表面に改質される。現像および洗浄に関し以下に示す作用及び効果がある。

#### 【0034】

先ず、オゾン水前処理による現像における作用および効果を説明する。

現像液に対するオゾン水前処理の効果は、現像の極めて初期段階、現像液がレジスト表面に触れる過程において顕著に現れる。通常、図5に示すように、露光済みのレジスト301a (露光部), 301b (非露光部) に直接現像液302を盛る場合、現像液の分子であるアルカリイオン303は、レジスト表面の分子との間に働く分子間相互作用により、特に非露光部301bより強い斥力を受ける。そのため、現像液302はレジスト301bの非露光部表面からはじかれ、周辺に広い非露光部を有する露光部301aは非処理基板面全域でみると現像開始時間に差が生じ、レジスト上各点での現像時間にバラツキを発生させる。

#### 【0035】

基板上に生じるこの現像ムラは、現像開始後の現像液の流れる方向と流速に影響を与える。この流れに現像中に現像により発生するレジスト中からの溶解生成物が乗り、溶解生成物が基板内をわずかに運搬される。これらの要因により、現像後のパターンの寸法に基板面内で不均一性が生じる。

#### 【0036】



図6 (a) に示すように、オゾン水により現像前にレジスト表面の酸化処理を行うことにより、レジスト301 a, bの表面に酸化層310が形成される。図6 (b) に示すように、酸化層310に対する現像液302の接触角はレジストより低いので、レジスト301、表面分子と現像液中のアルカリイオン303との分子間相互作用は弱まり、現像液吐出直後に現像液がレジスト表面ではじかれることがなくなり、現像ムラ、現像時間のバラツキが発生することを防ぐ。

## 【0037】

また、露光部301 aと非露光部301 bの現像液に対する溶解速度の著しい違いと表面での接触角の違いから、基板上での現像液の流れに対して実効的な抵抗摩擦が生じ、現像液流の流速、方向にバラツキが生じ、基板上で現像のバラツキを発生させる。オゾン水処理により露光部、非露光部とも酸化させることで露光部、非露光部間の接触角の差を低減し、実効的な抵抗摩擦を小さくすることができる。このため、現像液の流れが整流化され、基板面内でのパターンの寸法均一性が向上する。

## 【0038】

また、極めて微細な露光部と非露光部とが密に入り混じったパターン領域において、本来なら現像が速やかに進行すべき露光部パターンに対し、その近接する非露光部パターンによる現像液中のアルカリイオンに対する分子間の斥力および露後部からの引力により、密なパターン領域上で、アルカリイオンには下方の露光部パターンへ動く力よりも、むしろその領域を滑るように横方向へ流動する力が大きく作用する。結果的に現像初期において現像液はパターンの密な領域ではじかれる現象が起こり、アルカリイオンの浸透が妨げられ、露光部と非露光部とが密に入り混じっていないパターン領域と比較して現像後のパターンの寸法に違いを生じる。

## 【0039】

現像の前処理として低濃度オゾン水を用いることで、被処理基板のレジスト表面は露後部及び非露光部に拘わらず酸化し、現像液に対する接触角を低下させることで、現像液中のアルカリイオンに対し、非露光部からの分子間相互作用による斥力は弱まる。このため、現像液は露光部、非露光部の密に入り混じった微細

パターン領域上ではじかれることなく、露光部に対し、速やかに現像を行うことができる。この結果、従来問題になっていた微細パターンにおける露光部、非露光部の密に入り混じった領域と密でない領域との寸法差の発生を防ぐことができる。

## 【 0 0 4 0 】

さらに、現像初期において、現像液膜が形成されてから現像液がレジスト表面を浸透し実質的な現像が開始されるまでの時間を、オゾン水処理によりレジスト表面からの浸透を早められるため、短縮されることになる。このため、現像工程でのスループットが向上する。

## 【 0 0 4 1 】

本実施形態記載の方法にて行った、被処理基板上レジストパターン（ $0.15 \mu\text{mL/S}$ 、 $0.18 \mu\text{mL/S}$ ）の被処理基板面内での寸法バラツキのオゾン水処理時間に対する変化を、図 7 に示す。オゾン水処理を施すことにより、明らかに  $3\sigma$  値の低下がみられた。

## 【 0 0 4 2 】

また、オゾン水処理を 15 秒行った場合の面内均一性向上の結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 3 】

【表 1】

	0.15 $\mu\text{mL/S}$ 寸法 15 秒間 $\text{O}_3$ 処理	0.18 $\mu\text{mL/S}$ 寸法 15 秒間 $\text{O}_3$ 処理
$3\sigma/\text{REF}$	68.40%	66.90%

## 【 0 0 4 4 】

表 1 において、 $3\sigma/\text{REF}$  は、オゾン水処理を行って形成されたレジストの寸法バラツキの  $3\sigma$  と従来の方法で形成されたレジストの寸法バラツキの  $3\sigma$  との比を 100 分率で表したものである。

表 1 に示すように、オゾン水処理により基板面内での寸法バラツキが従来法で形成されたものに比べて 70% 以下に低減されたことが分かる。

## 【0045】

なお、オゾン水の酸化作用が強い場合、レジスト膜の表面に酸化されて酸化層が形成されるだけではなく、該酸化層内ではレジスト膜を構成する高分子が分解され、酸化層が侵蝕層となる。侵蝕層（酸化層）が5nm以上形成されると、現像時に現像が必要以上に促進され、現像工程後のエッチング工程におけるマスクとしてのエッチング耐性が劣化する可能性がある。そこで、侵蝕層（酸化層が5nm以上形成されないように、オゾン濃度が5ppm以下のオゾン水を用いることが好ましい。より好ましくは、侵蝕層が形成されないことが好ましい。

## 【0046】

一方、オゾン水の酸化作用を弱くすることで、オゾン水によるレジスト樹脂の分解を発生させずに、レジスト表面分子のみを酸化させることができ、現像工程後のエッチング工程におけるマスクとしてのエッチング耐性に影響を与えない。

## 【0047】

次に、オゾン水前処理による洗浄における作用および効果を説明する。

従来、図8に示すように、現像の過程においてレジスト中に含まれていた有機分子403が現像液402中に溶け出し、これらが現像液中もしくは洗浄液中で凝集や急激なpH変化のためにより析出し、レジスト401表面に再付着する欠陥が発生することが知られている。なお、図8において、符号400は基板である。

## 【0048】

従来、これらの有機物再付着欠陥を取り除くには化学薬液を使用したり、洗浄時間を長くとったり、洗浄回数を増加したりするなどして対処されている。しかし、現在行われている欠陥除去方法は、既に一度付着してしまった欠陥を如何に取り除くかに注力しており、欠陥が予め発生することを前提としていて、本質的な解決にはなっていない。有機物再付着欠陥の発生するメカニズムは以下のよう  
に考えられる。

## 【0049】

欠陥の主成分となるレジスト中に含まれていた有機分子によるパーティクルは、一般に接触角が高いことが知られている。接触角が高いということは純水中、

あるいは現像液中で、有機パーティクルと液の分子との界面におけるエネルギーが高いということである。このことは、有機パーティクルの表面分子が液中で、洗浄液（水）または現像液の分子と隣り合って存在することが、エネルギー的に安定でないことを意味する。このため、有機パーティクルは、よりエネルギー的に安定な場所へ動こうとする。レジスト表面の接触角が高い場合、レジスト表面と水または現像液の界面でやはりエネルギーは高く、不安定となる。液中に存在している有機パーティクルが接触角の高いレジストの表面近傍まで来た場合、有機パーティクルの表面分子は、隣接して水分子、現像液分子を配するよりも、レジスト表面と隣接したほうがエネルギー的に得であり、安定である。レジスト表面分子も、隣接して水分子または現像液分子を配することより、有機パーティクルの分子を配したほうがよりエネルギー的に安定となる。この結果、有機パーティクルはレジスト表面に付着する。

## 【 0 0 5 0 】

本発明の低濃度オゾン水による現像前処理を行うことにより、現像前にレジスト表面が酸化され、純水及び現像液に対して接触角を低くする効果が確認されている。オゾン水処理により接触角の低くなったレジスト表面では、親水性が増し、レジスト表面分子に隣接して水分子、現像液分子を配したとき、その界面におけるエネルギーは低下し、エネルギー的により安定となる。このため、図 9 に示すように、現像液 4 0 2 中で有機パーティクル 4 0 3 がレジスト 4 0 1 状の酸化層 4 1 0 付近に接近した場合、水分子または現像液分子と隣接するのと、有機パーティクル分子と隣接する場合のどちらがエネルギー的に得になるかのトレードオフになり、水分子または現像液分子と隣接したほうがエネルギー的に安定な場合には、レジスト表面に有機パーティクルは付着しなくなる。このため、有機物再付着による欠陥は著しく低減される。

## 【 0 0 5 1 】

本発明によるオゾン水処理では、このトレードオフを利用し、レジスト表面分子が有機パーティクル分子と隣接するより水分子または現像液分子と隣接するほうが安定となるようにすることにより有機物付着欠陥を低減する。この技術は従来技術と比べ、付着欠陥を発生させないため、洗浄時間の大幅な短縮を実現する

ことが可能である。また、従来技術と比べ、化学薬液を使用しない点で環境性に優れている。しかし僅かに水中に残存するオゾン水は大気中へ拡散するため、大量に使用する場合は、オゾン水のオゾンを分解することが好ましい。オゾン水を分解して排出する場合には第4の実施形態のような手段を行うことが望ましい。

## 【0052】

本実施形態記載法による現像後の欠陥数の低減の結果を図10に示す。本実施形態により致命的欠陥となる有機物付着欠陥を完全に除去することができたことがわかる。

## 【0053】

本実施形態記載の方法で現像処理を行った基板に対し、レジスト膜の現像液に対する接触角の測定を行った。結果を図11, 12, 13に示す。図11は、オゾン水処理時間に対する現像液の接触角変化である。測定は露光部と非露光部に対して行った。オゾン水処理時間0秒すなわち未処理基板では、露光部と非露光部との接触角の差が10度弱見受けられるが、15秒後にはその差はほぼ0になった。

## 【0054】

図12及び図13は、それぞれオゾン水処理無し基板、オゾン水30秒処理基板の現像液滴下からの経過時間に対する接触角である。図12に示すように、オゾン水処理のない場合では、現像液滴下直後10度程度の接触角の差が見受けられ、時間とともにその差は減少はしているものの、その差は0にならなかった。一方、図13に示すように、オゾン水処理を30秒間行った基板では、現像液滴下開始直後から露光部と非露光部の接触角の差はなかった。以上の結果から、本発明のオゾン水処理による現像工程へ著しい効果が定量的に裏付けられた。

## 【0055】

なお、本実施形態では、オゾン水の濃度を2ppmとし、5～30秒間処理を行ったが、レジストにダメージを与えず、本実施形態記載の効果を有する濃度ならば、本実施形態記載の値に依らない。

## 【0056】

また、本実施形態では、酸化性を有する液体としてオゾン水を用いたが、同様

にレジスト表面を 5 n m 以上侵蝕しない、酸化作用を有する液体であれば、オゾン水に限らない。例えば、酸素、一酸化炭素などを含む水溶液や過酸化水素水などを用いても良い。

## 【 0 0 5 7 】

## (第 2 の実施形態)

図 1 4 ～図 1 6 を参照して本実施形態のレジスト膜形成方法について説明する。

まず、被処理基板 1 0 0 上に反射防止膜、化学増幅型レジストを塗布し、KrF エキシマレーザーを用い、露光用レチクルを介し所望のパターンを縮小投影露光する。該基板を熱処理し、現像ユニットへ搬送した後、支持台にて保持する(図 1 4 (a))。

## 【 0 0 5 8 】

第 1 の実施形態と同様、本発明では、薬液供給ノズル 1 0 3 から吐出被処理基板上に 2 p p m 程度の低濃度オゾン水を吐出してオゾン水液膜 2 0 1 を形成し、基板表面全体をオゾン水により 5 ～ 3 0 秒間晒し、レジストの表面を僅かに酸化させる(図 1 4 (b))。

## 【 0 0 5 9 】

引き続き、基板を 5 0 0 ～ 1 0 0 0 r p m で 2 ～ 5 秒間回転させることでオゾン水 2 0 1 を振り切りにより基板上に形成されたオゾン水液膜 2 0 1 を大部分除去し、数ミクロンから数十ミクロン程度のオゾン水液膜 2 0 1 を基板上に残す(図 1 4 (c))。

## 【 0 0 6 0 】

次いで、薬液供給ノズル 1 0 3 からカーテン状に現像液を吐出させつつ、薬液供給ノズル 1 0 3 を基板 1 0 0 の一方の端から他方の端の走査させることで基板上に厚さ 5 0 0 μ m 程度の現像液膜 2 0 2 を形成する(図 1 5 (d))。

## 【 0 0 6 1 】

次いで、オゾン水により失活した現像液のアルカリイオンを除去し、かつ現像中に発生するレジスト溶解生成物等を局所的に停滞させないために、被処理基板上の現像液とオゾン水の攪拌を行う(図 1 5 (e))。現像液及びオゾン水 2 0

1, 202の攪拌は、基板上に中央に吸気孔を持つ整流板104を基板100上から適当な高さで回転させることで、被処理基板100表面に気流を発生させることで行った。

【0062】

所望のパターンが得られる時間が経過した後、薬液供給ノズル103より超純水を被処理基板100上へ吐出して現像を停止させ、現像液及び溶解生成物等を洗い流す(図15(f))。

【0063】

純水による洗浄を10秒間行った後、被処理基板100を高速回転させ、乾燥させる(図16(g))。以上により現像工程を終了する(図16(h))。

【0064】

なお、本実施形態では攪拌機構として基板上に配置された吸気孔を有する整流板を用いたが、同様の効果があれば攪拌機構の形態は問わない。たとえば他の攪拌機構として、基板自体を回転させ、その上にある現像液を攪拌する機構や、基板上に不活性ガスを吹き付けることにより現像液を攪拌する機構などが同様の効果を有するものとして考えられる。

【0065】

現像における効果、洗浄における効果を第1の実施形態と同様であるが、さらに、現像初期において基板上にオゾン水液膜が数十 $\mu$ m程度形成されていることにより、基板上での現像開始時間の差を緩和する効果がある。薬液供給ノズルからカーテン状に現像液を吐出させつつ、ノズルを基板の一方の端から他方の端の走査させることで、基板上に現像液膜を形成させた場合、基板上で走査開始端と走査終了端において、現像時間の差が発生し、パターンの寸法に影響がでる。

【0066】

そこで基板上に現像液のアルカリイオンを失活させうる低濃度オゾン水液膜を形成しておくことにより、現像液吐出開始時には、基板上のオゾン水によりアルカリイオンを失活させ、現像開始時間を遅らせ、現像液吐出終端付近では、すでに基板上のオゾン水がアルカリにより失活し、現像液吐出の走査開始端と終端とで生じる現像時間差を緩和することができる。

【 0 0 6 7 】

また、被処理基板上にオゾン水処理を施し、現像中に攪拌を行うことで、基板上の薬液が効果的に流動しうる膜厚 5 0 0  $\mu$  m 程度の、少量の現像液量を供給するだけで済み、化学薬液の使用量を低減することができる。

【 0 0 6 8 】

本実施形態では、オゾン水の濃度を 2 p p m とし、1 0 秒間処理を行ったが、レジストにダメージを与えず、本実施形態記載の効果を有する濃度ならば、本実施形態記載の値に依らない。

【 0 0 6 9 】

(第 3 の実施形態)

本実施形態のパターン形成方法は第 1 の実施形態と同様なので、図示を省略する。

【 0 0 7 0 】

被処理基板上に反射防止膜、化学増幅型レジストを塗布し、K r F エキシマレーザーを用い、露光用レチクルを介し所望のパターンを縮小投影露光する。該基板を熱処理し、現像ユニットへ搬送した後、支持台にて保持する。本実施形態では、ここで吐出被処理基板上に、第 1，第 2 の実施形態よりも濃度が高い、3 p p m 程度の低濃度オゾン水を吐出し、基板表面全体をオゾン水により酸化させる。引き続き、基板を 2 0 0 0 r p m で回転させることで振り切りにより基板上に形成されたオゾン水の液膜を除去する。

【 0 0 7 1 】

次いで、薬液供給ノズルからカーテン状に現像液を吐出させつつ、直線状に薬液供給ノズルを基板の一方の端から他方の端の走査させることで基板上に現像液膜を形成する。所望のパターンが得られる時間が経過した後、洗浄ノズルより超純水を被処理基板上へ吐出し、現像を停止させ、現像液及び溶解生成物等を洗い流す。1 0 秒間純水により洗浄した後、基板を高速回転させ、乾燥させる。

【 0 0 7 2 】

現像におけるオゾン水処理の効果は第 1 の実施形態と同様である。本実施形態では、さらに追加として、以下に記す効果を有する。すなわち、本実施形態では



、オゾン水のオゾン濃度が第 1 の実施形態に比べ高いため、オゾン水処理により、レジスト表面は第 1 の実施形態の場合よりもより、酸化された分子が多く、レジスト表面の高分子が分解される割合が高くなっている。

#### 【0073】

このため、図 17 に示すように、現像中にレジスト表面の非露光部に対してその表層にアルカリ現像液が浸透し、レジスト 501 の表面に僅かに膨潤層 502 が形成される。現像から引き続き純水による洗浄を開始する段階で、アルカリの濃度が急激に下がることにより、レジスト上に形成されている膨潤層 502 中のアルカリが再び洗浄液 503 中へ拡散しようとする。このときに作用する力により、レジスト 501 表層の膨潤層 502 を剥離し、レジスト 501 上に付着しているあらゆる欠陥を除去することができる。

#### 【0074】

従来、レジスト表面の難溶化層が、現像により溶けきらず、数  $\mu\text{m}$  程度の大きさでレジスト表面に付着する欠陥がみられたが、本実施形態では、このような欠陥が全く見つからなかった。

#### 【0075】

本実施形態では、オゾン水の濃度を 3 p p m とし、5 ～ 30 秒間処理を行ったが、レジスト表面をわずかに膨潤させるのみでそれ以上にダメージを与えず、本実施形態に記載された効果を有する濃度ならば、本実施形態に記載された値に依らない。

#### 【0076】

以下、処理基板に用いた薬液の薬液処理方法に係る実施形態を述べる。

#### 【0077】

##### (第 4 の実施形態)

リソグラフィープロセスの現像工程では、現像液を被処理基板の主面に対して供給する際、その前工程で露光した部分と露光しない部分の表面状態の差により現像液の流動が生じたり、現像遅れが生じたりすることにより、加工寸法精度が悪いという問題があった。また、現像液が薄膜をエッチングすることで生じる溶解生成物に起因した欠陥が生じ、歩留まりが低下するという問題があった。

## 【0078】

これらの問題を解決する手法として、薄膜表面をオゾン水に晒して表面状態の差をなくすことが行われている。また、現像後のパターンをオゾン水に晒して、薄膜に付着した溶解生成物を酸化除去するなどの手法が行われてきた。オゾン水は現像工程に対して非常に大きい効果をもたらす反面、下流の配管を腐食させるという問題や、排水として河川に流された場合に環境への負荷が大きいことが問題であった。

## 【0079】

オゾンを分解する方法として、特許公開2000-12535号ではオゾン廃液にアルカリ性薬品を添加する手法が記載されている。しかし、この手法ではアルカリ性薬品を添加する前にオゾン廃液からオゾンが大気中に廃棄され、オゾンを完全に分解するとは言いがたかった。

## 【0080】

以下の実施形態では、オゾン水処理を行った後のオゾン水の廃液処理方法について、図18～図20を用いて説明する。なお、以下のオゾン水処理は、第1～第3の実施形態で説明したオゾン水処理に限るものではない。

本実施形態は、半導体製造工程にあるシリコン基板主面に下地加工のためのマスク材として有機感光性樹脂膜が形成されたもので、有機感光性樹脂膜の選択的な加工を行う手法に関する。

## 【0081】

感光性樹脂膜にはArF（波長193nm）に感度を有する化学増幅型レジストが用いられ、ArF露光装置により配線加工用パターンが転写されたもので、露光後に130℃の加熱処理を施したものである。

## 【0082】

図18（a）に示すように、被処理基板600を現像装置の基板保持部601に載置した。基板保持部601には回転機構が設けられており、被処理基板600を回転させることができる。被処理基板600の周囲にはインナーカップ602とアウターカップ603とからなるカップが設けられている。カップにはアルカリ現像液供給口604と、カップの底にたまった溶液を排出させるための弁6



06とが設けられている。

【0083】

化学増幅型レジスト膜の露光部と非露光部の現像液に対する親和性の差が大きいため、このまま現像すると、液供給時に親和性の差により液移動が生じて最終的に得られる寸法の均一性及び露光面積差に伴う寸法変動が生じることが予想された。そこで、現像液を供給する前に、オゾン水を用いて表面を僅かに酸化させて、露光部と非露光部の親和性の差を小さくする第1のオゾン水処理工程を施した。

【0084】

表面酸化に用いたオゾン水をそのまま排水管に流すと、排水管内でオゾンが発生し、それが排水管と接続している他の装置に悪影響を及ぼすことが懸念された。そこで、弁606を閉じた状態で、アルカリ現像液供給口604からアルカリ現像液をカップ側面から基板に触れることなく注ぎ、カップの底にアルカリ現像液607の溜りを形成した

次いで、図18(b)に示すように、基板保持部601の回転機構により、被処理基板600を回転させつつ、被処理基板600主面上に、オゾン水供給ノズル608から2ppmのオゾン水609を供給する。被処理基板600主面上に供給されたオゾン水609は、被処理基板主面を改質したのち、被処理基板600外周部からインナーカップ602の壁面を伝ってカップに捨てられ、予めめられた現像液に注がれた。カップ内で大気中に放出されるオゾンは0.5ppm程度であるが、予め溜められた現像液の蒸気(ミスト)により、大気に放出されたオゾンは直ちに分解された。また、現像液は強アルカリ(pH13.8程度)のため、注がれたオゾン水中のオゾン濃度は1秒で0.2ppmまで減少した。

【0085】

第1のオゾン水処理終了後、基板を高速で回転させて基板主面上に残留したオゾン水をカップに受け、3秒放置の後(オゾン濃度は供給時の1/1000:図18(c))、弁606を開放し、死活した(即ちオゾンが殆ど全て酸素に分解された)オゾン水を含む現像液613を排水管に廃棄した。

【0086】

図 2 1 は、オゾンガス濃度の時間変化（添加順位依存性 オゾン水 v s 現像液（pH=13.8））を示す。図 2 1 に示すように、オゾン水に現像液を添加する（従来方法）と、現像液にオゾン水を添加する（本発明方法）とを比べると、明らかに本発明方法を用いた方が、処理時間の短縮を図ることが出来ることが分かる。なお、前述した放置時間（3 秒）は、図 2 1 を参照して決定した。また、図 2 2 には、残留オゾン濃度が 1 / 1 0 になるのに要する時間の p H との関係を示した。

## 【 0 0 8 7 】

次いで、図 1 9 （d）に示すように、被処理基板 6 0 0 主面に現像液供給ノズル 6 1 1 から現像液 6 1 2 を供給する。このとき、現像後に再度オゾン水で基板主面の洗浄を行うことを意識してカップ下部の弁 6 0 6 を閉とし、処理に用いた現像液がカップ下部で溜まるようにした。現像は 6 0 秒程度行った。

## 【 0 0 8 8 】

次いで、図 1 9 （e）に示すように、被処理基板 6 0 0 を回転させて現像液を振りきりカップの底に現像液 6 1 2 を溜めながら（図 1 9 （e））、被処理基板 6 0 0 主面にオゾン水供給ノズル 6 0 8 からオゾン水を供給した（第 2 のオゾン水処理工程）（図 1 9 （f））。このオゾン水は、基板主面に現像により形成された化学増幅型レジストパターン上に付着した溶解生成物及び膨潤層を除去する目的で用いている。表面を洗浄したオゾン水は基板主面からカップを伝い、図 2 0 （g）に示すように、予めカップ下部にためられた処理済現像液上に注がれる。処理を行った現像液の p H は 1 3 程度であるため、オゾン水中のオゾンをも十分に分解できる能力があった。このため、カップ内で大気中に生じたオゾンはカップ内の現像液のミストと接触して分解し、更に注がれたオゾン水中のオゾンも数秒で十分分解することができた。図 2 0 （h）に示すように、カップ下部の弁を開にして、分解したオゾン水は処理済の現像液と共に排水管に排出した。

これらの処理により 1 1 0 n m 幅の配線パターンを寸法精度良く、且つ、欠陥が殆どない状態で基板主面に形成でき、更にドライエッチングを行い、電気的特性に優れた配線を形成することができた。また、これら一連の工程で使用したオゾンをカップ内でほぼ完全に分解することによりオゾン環境に放出させること

無く、処理を行うことができた。

【0089】

本実施形態では、第2のオゾン水処理工程の後、カップ弁を開にして廃液を廃棄したが、連続処理を行う場合、バルブを閉状態にして廃液を溜めておき、次の基板の第1のオゾン水処理工程終了まで保持したほうが、2枚目以降、第2のオゾン水処理工程に用いる現像液を削減でき、より廃棄量を少なくすることができ環境への負荷を低減できる。

【0090】

本実施形態では中カップ内への現像液供給ラインを別途設けているがこれに限るもので無く、現像ノズルの移動によりカップ上部から供給を行うなど、様々な形態をとることができる。また、オゾン水供給方式や現像液供給方式もこれに限るもので無く、公開されている様々な現像液供給ノズル、リンス液供給ノズル、オゾン水供給ノズルとそれらの供給方法を用いることができる。また、排水管に通じる弁の位置も図示した位置に限るもので無く、適切な溜めが形成できればどのような形態であっても良い。

【0091】

本実施形態では、現像液供給の前後の工程にオゾン水を用いたがこれに限るものではない。露光領域と非露光領域の現像液に対する親和性の差が小さい場合には第1のオゾン水処理工程は行わなくて良い。また、現像処理後、レジストパターンへの溶解生成物の付着が殆ど生じない場合には第2のオゾン水処理工程は行わなくて良い。

【0092】

また、本実施形態はArF露光工程への適用例であるがこれに限るものではない。KrF(248nm)、F<sub>2</sub>(157nm)エキシマ光を用いた露光工程、高加速・低加速電子ビーム露光、X線露光、EUV露光などに用いられるレジスト膜に対する現像工程にも適用可能である。

【0093】

ところで、図21に示す如く、大気中へのオゾンの放出は薬液混合の順番で大きく異なる。先にオゾン水がある場合には、オゾン水から大気中へオゾンの拡散

が始まるため、アルカリを供給する前に高い濃度になる場合があり、また、大気中に放出されたオゾンは徐々に分解するものの、ある程度安定した状態で存在してしまう。しかし、予めアルカリが存在し、そのアルカリの蒸気圧が本実施形態で用いているテトラアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) のように比較的高い場合には、アルカリが存在する雰囲気中にもアルカリが存在するため、そこにオゾン水が注がれると注がれた物理的ショックで大気放出されたオゾンは大気中に予め存在するアルカリにより分解され、また、オゾン水中のオゾンもアルカリで分解され、本実施形態の如く使用済みのオゾン水中のオゾンを効率良く分解することが可能になる。

#### 【0094】

このような処理は現像時に用いるオゾン水の分解に限るものではなく、他のオゾン水使用工程に適用することもできる。

#### 【0095】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することが可能である。

#### 【0096】

##### 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、露光後の感光性レジスト膜に酸化作用を有する酸化性液体を晒して、感光性レジスト膜表面を酸化することにより、現像液に対する露光部と非露光部のレジスト膜表面の接触角を変化させ、局所的な領域内での非露光部に対する露光部の面積比の大小により生じる現像初期の現像速度の差を低減し、現像初期の現像液流動の速度、方向を均一にすることにより、微小領域における寸法差を抑制し得る。また、現像工程に起因する多数発生したパーティクルがレジスト膜表面に付着することを抑制し、歩留まりの向上を図ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

第1の実施形態に係わる薬液塗布装置の概略構成を示す図。

#### 【図2】

図 1 に示した薬液塗布装置を用いたレジスト膜形成方法の説明に用いる図。

【図 3】

図 1 に示した薬液塗布装置を用いたレジスト膜形成方法の説明に用いる図。

【図 4】

図 1 に示した薬液塗布装置を用いたレジスト膜形成方法の説明に用いる図。

【図 5】

従来のレジスト膜形成方法で形成された、レジストと現像液との説明に用いる図。

【図 6】

第 1 の実施形態に係わるレジスト膜形成方法で処理された、レジスト膜と現像液との説明に用いる図。

【図 7】

レジストパターンの、被処理基板面内での寸法バラツキに対するオゾン水処理時間を示す図。

【図 8】

レジストの表面に有機分子が付着する状態を示す図。

【図 9】

オゾン水前処理による洗浄における作用および効果を説明するための図。

【図 1 0】

第 1 の実施形態に係わる現像後の欠陥数の低減の結果示す図。

【図 1 1】

オゾン水処理時間に対する現像液の接触角変化を示す図。

【図 1 2】

オゾン水処理無し基板の現像液滴下からの経過時間に対する接触角を示す図。

【図 1 3】

オゾン水 3 0 秒処理基板の現像液滴下からの経過時間に対する接触角を示す図。

【図 1 4】

第 2 の実施形態に係わるレジスト膜形成方法の説明に用いる図。

【図 1 5】

第 2 の実施形態に係わるレジスト膜形成方法の説明に用いる図。

【図 1 6】

第 2 の実施形態に係わるレジスト膜形成方法の説明に用いる図。

【図 1 7】

第 3 の実施形態に係わるレジスト膜形成方法における作用・効果を説明に用いる図。

【図 1 8】

第 4 の実施形態に係わるオゾン水の廃液処理の説明に用いる図。

【図 1 9】

第 4 の実施形態に係わるオゾン水の廃液処理の説明に用いる図。

【図 2 0】

第 4 の実施形態に係わるオゾン水の廃液処理の説明に用いる図。

【図 2 1】

現像液に混合されたオゾン水のオゾンガス濃度の時間変化を示す図。

【図 2 2】

残留オゾン濃度が 1 / 1 0 になるのに要する時間の p H との関係を示す図。

【符号の説明】

1 0 0 …被処理基板

1 0 1 …固定台

1 0 2 …回転機構

1 0 3 …薬液供給ノズル

1 0 4 …整流板

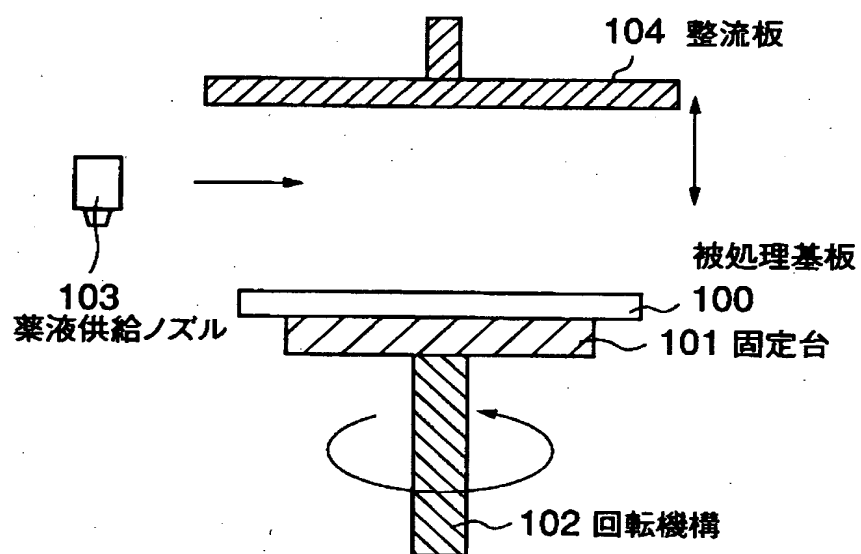
1 1 0 …被処理基板



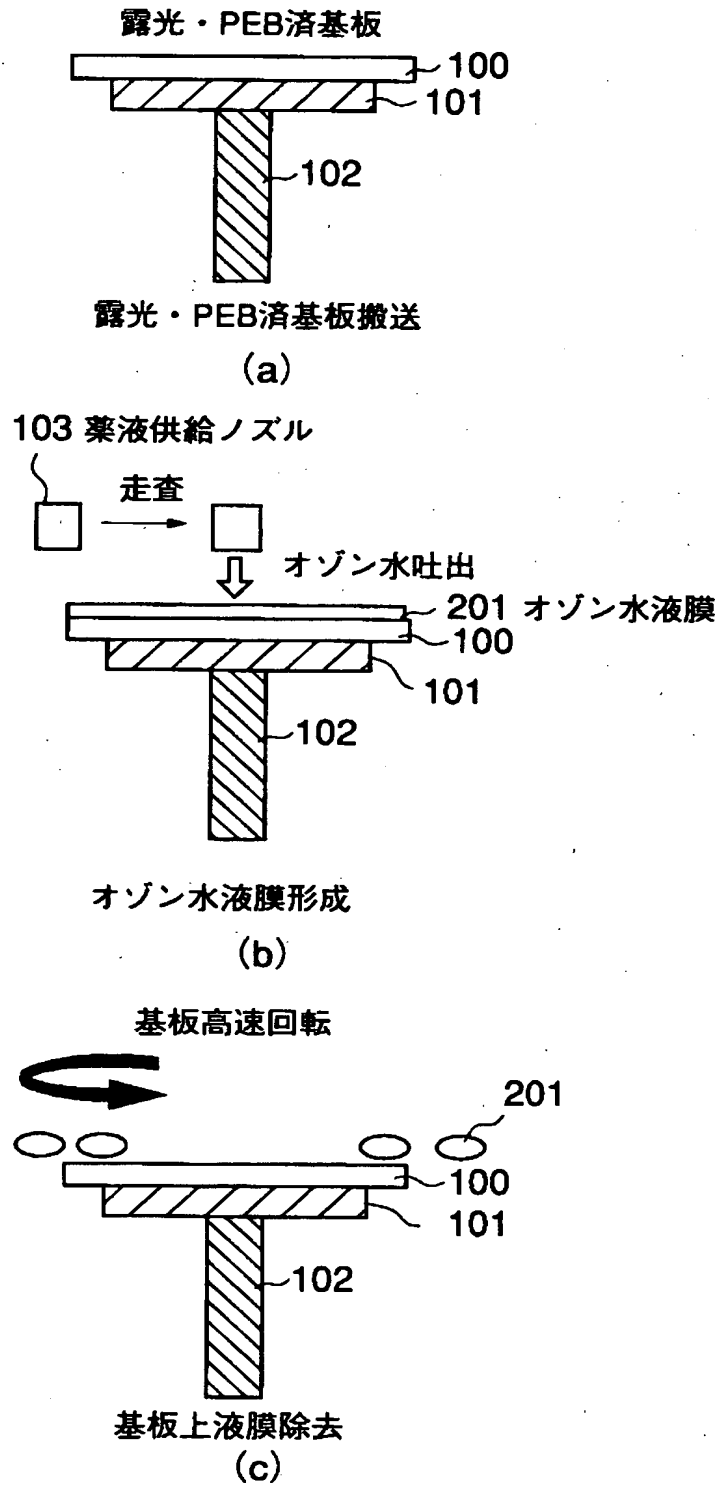
【書類名】

図面

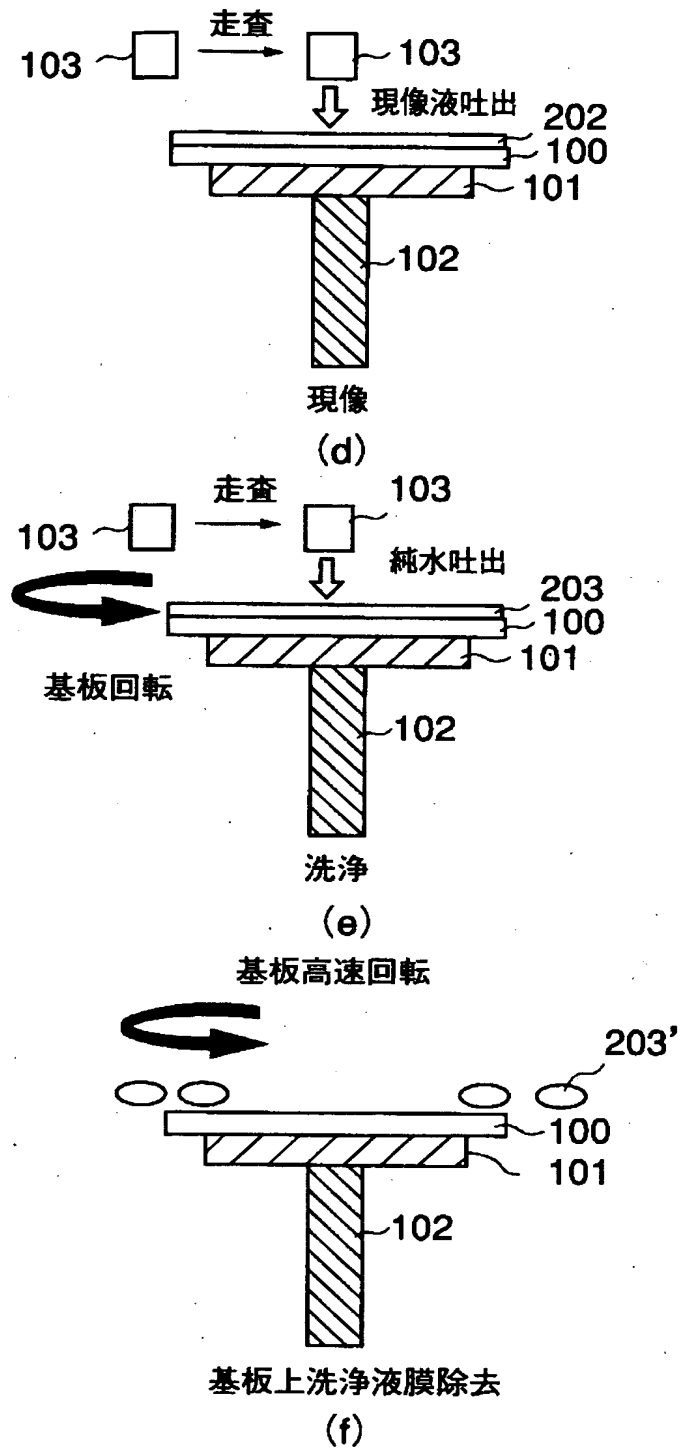
【図 1】



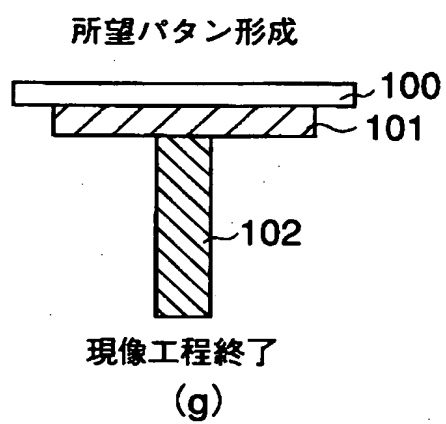
【図 2】



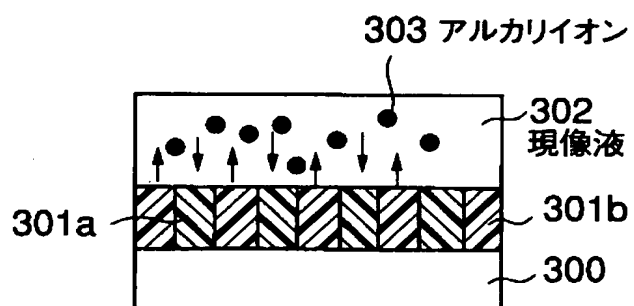
【図 3】



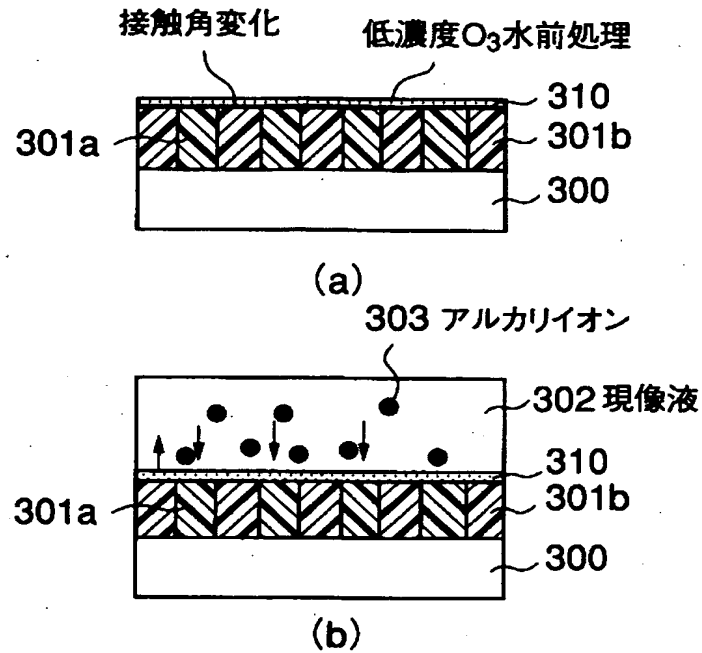
【図 4】



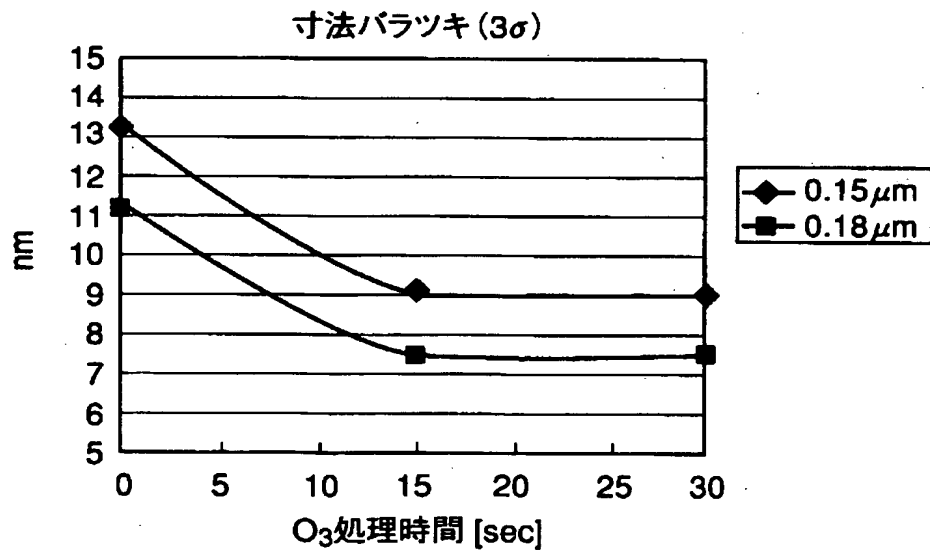
【図 5】



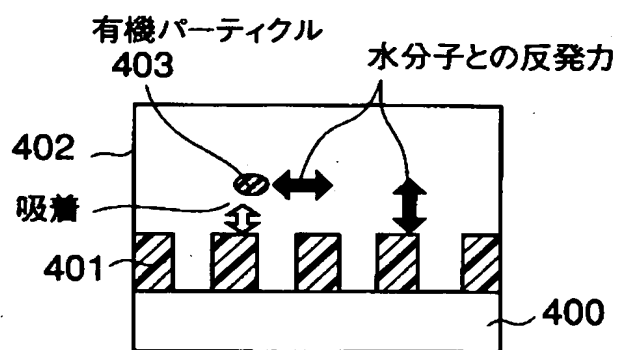
【図 6】



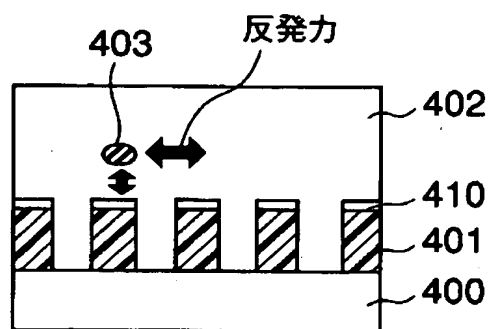
【図 7】



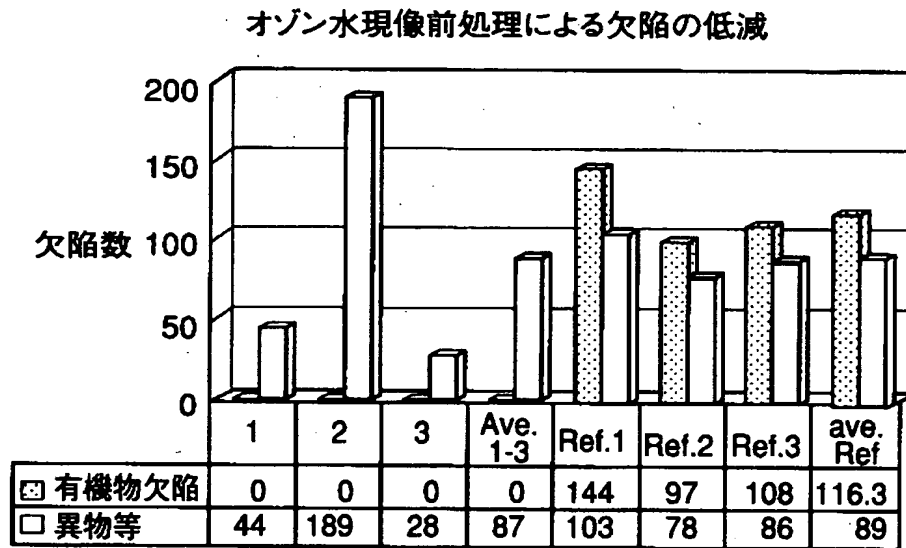
【図 8】



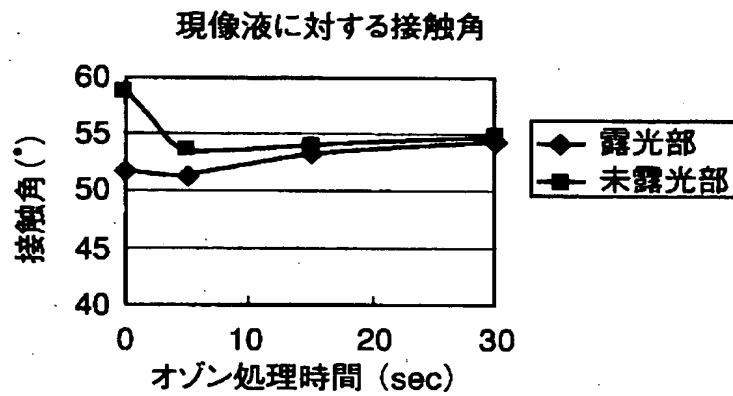
【図 9】



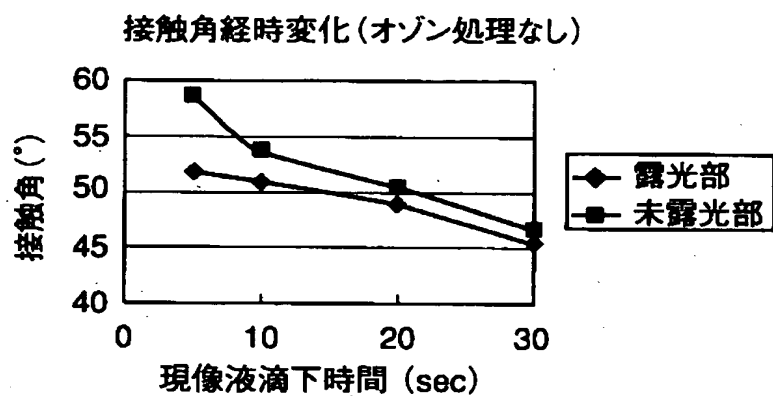
【図 10】



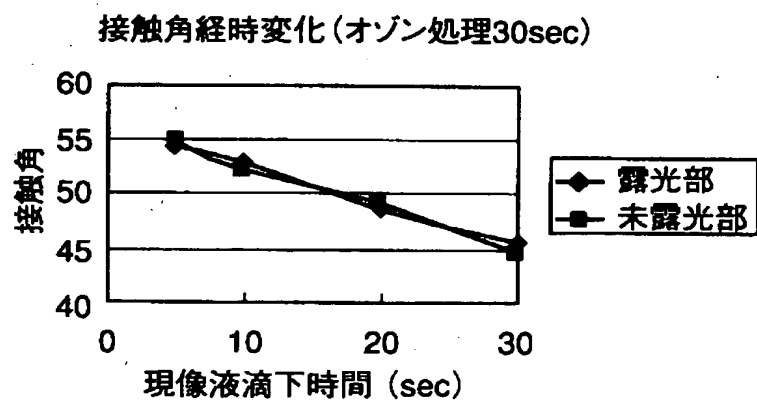
【図 11】



【図 1 2】

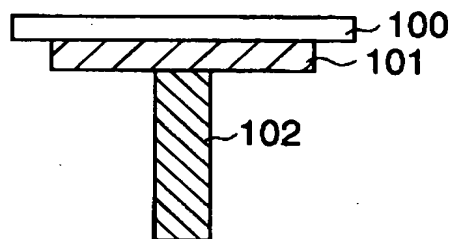


【図 1 3】



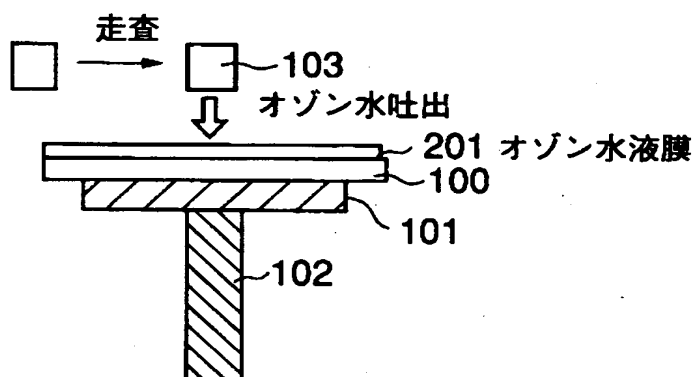


【図 1 4】



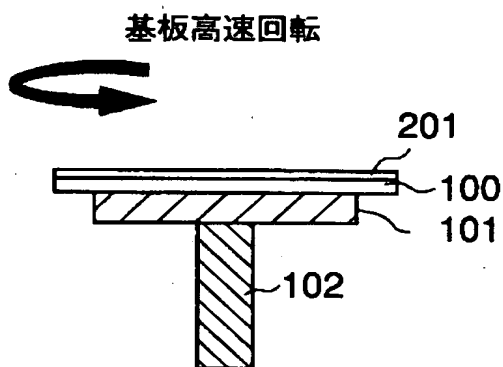
露光・PEB済基板搬送

(a)



オゾン水液膜形成

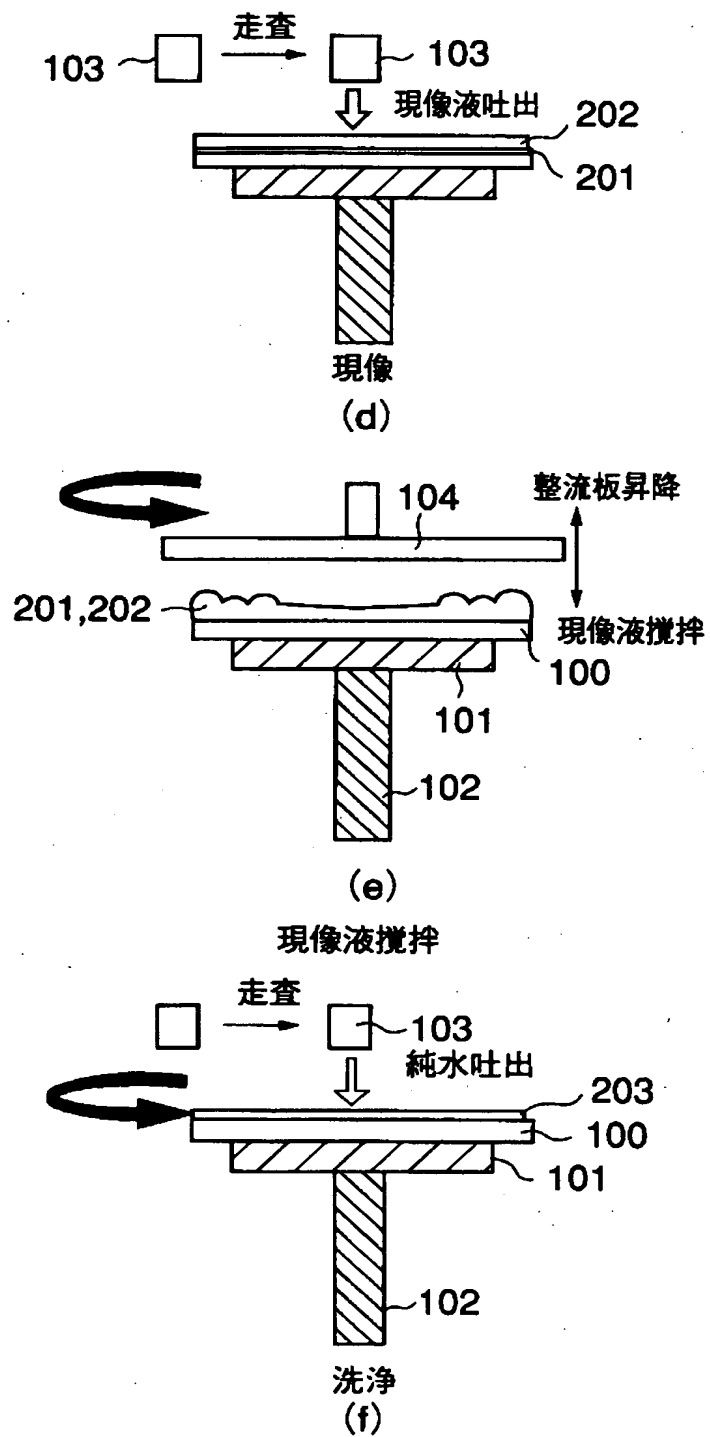
(b)



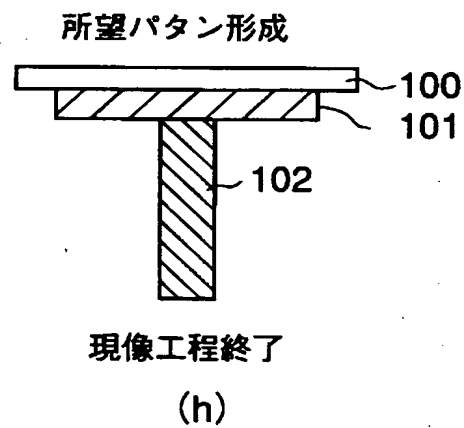
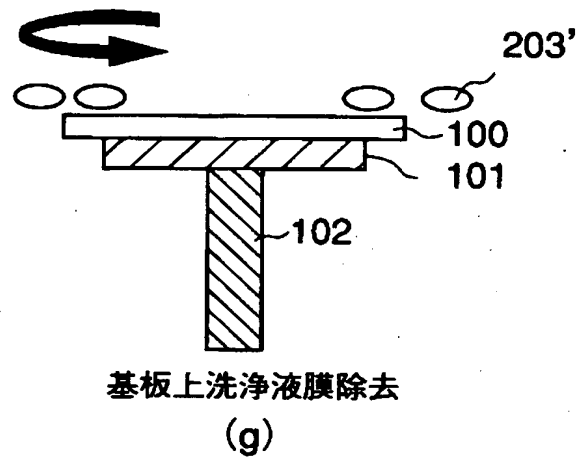
基板オゾン水膜形成

(c)

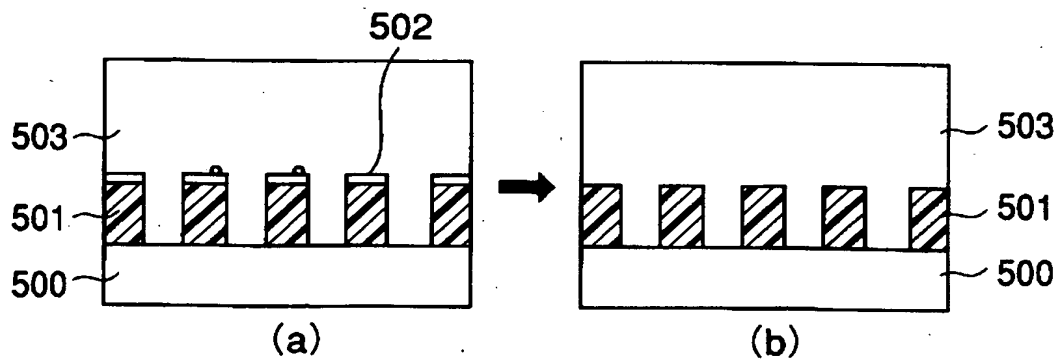
【図 15】



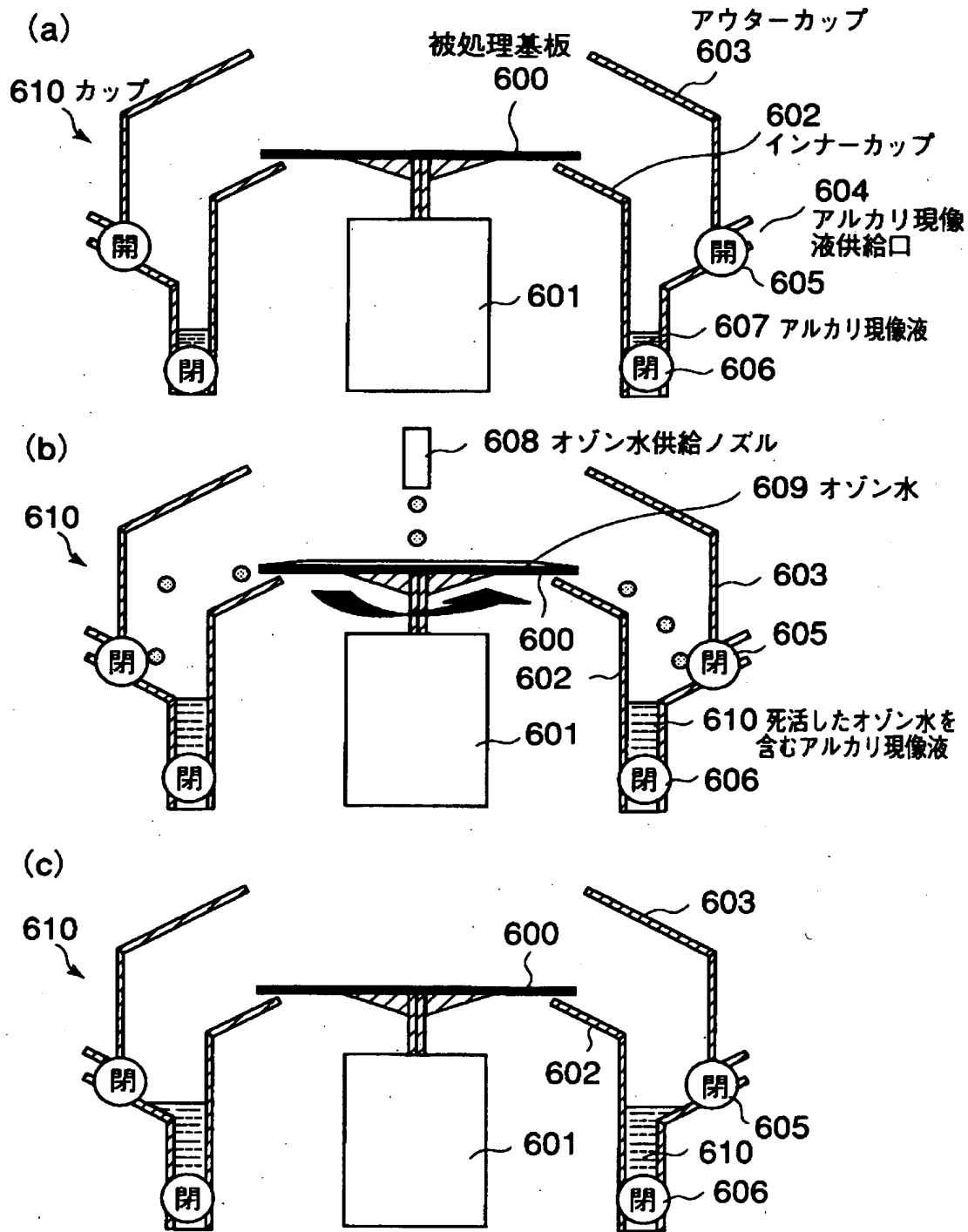
【図 16】



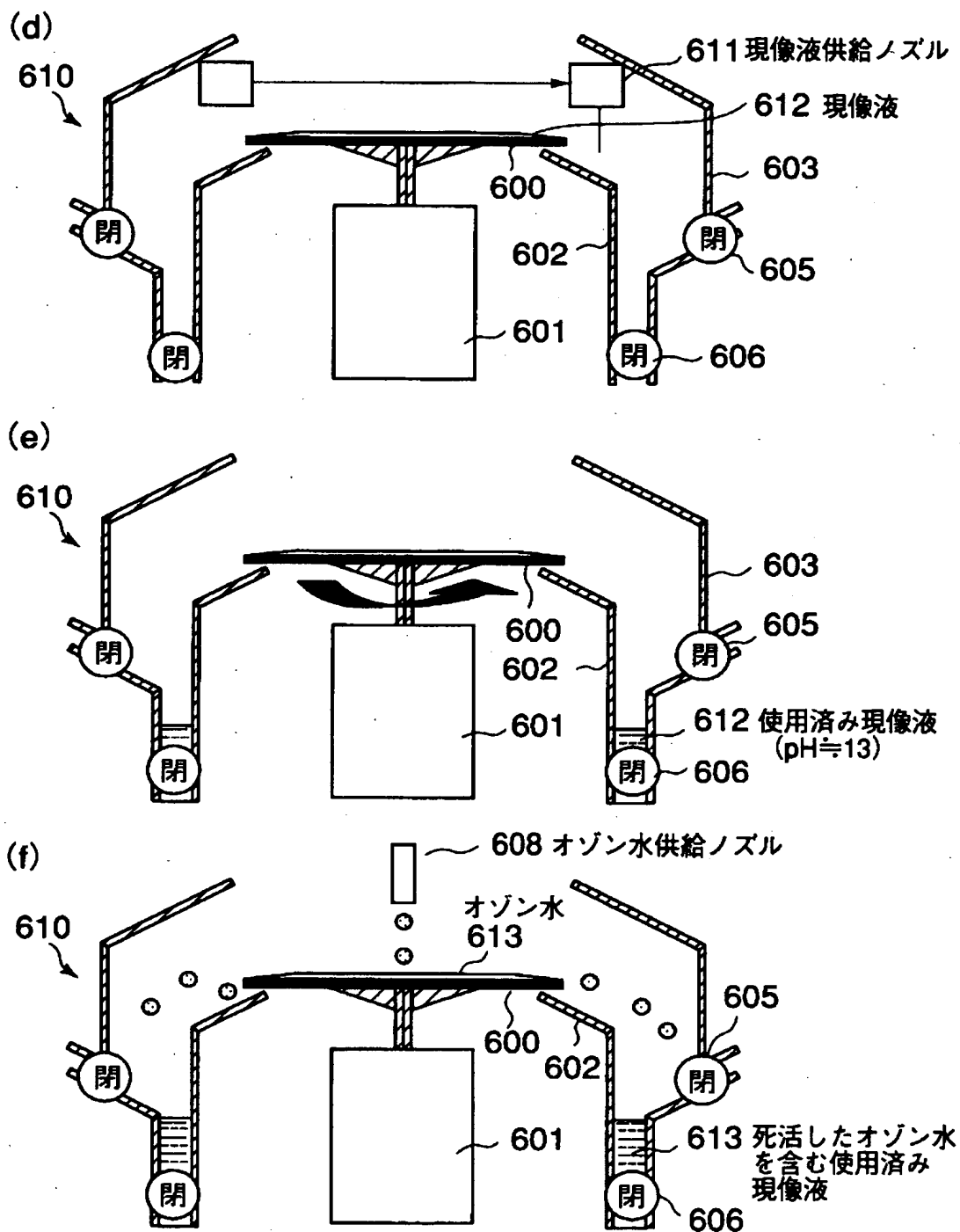
【図 17】



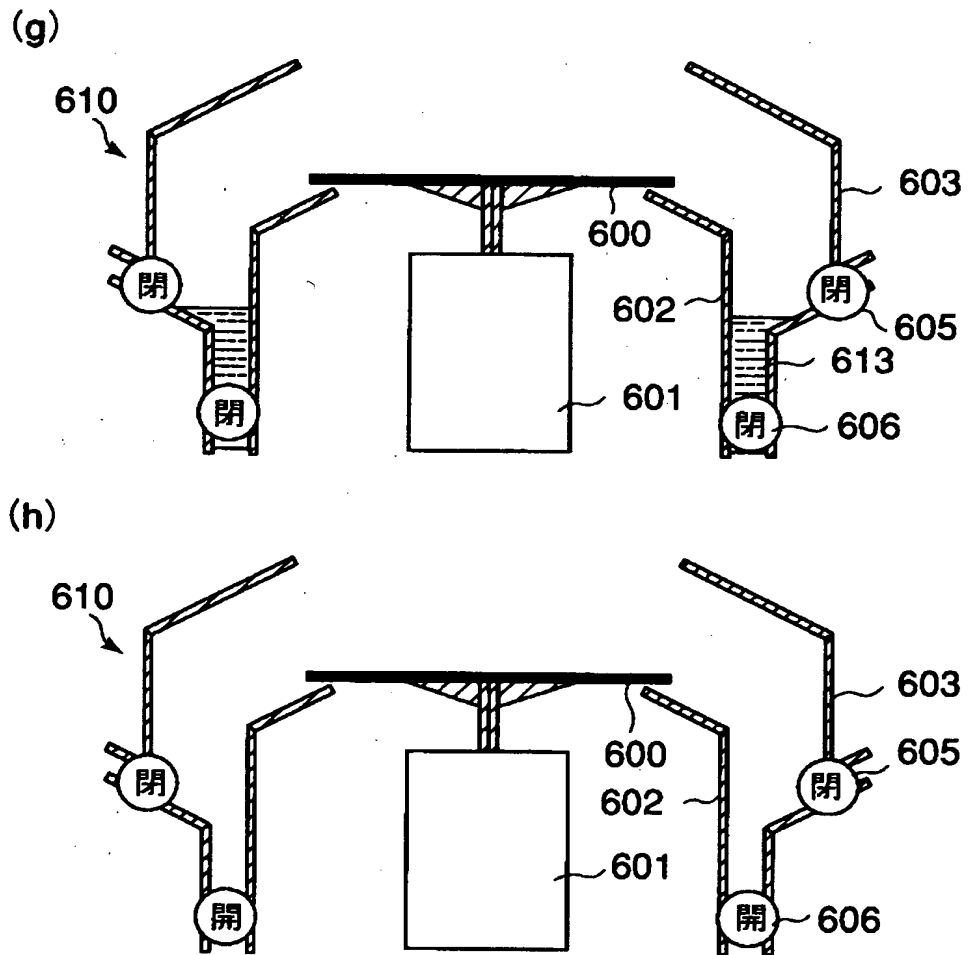
【図 18】



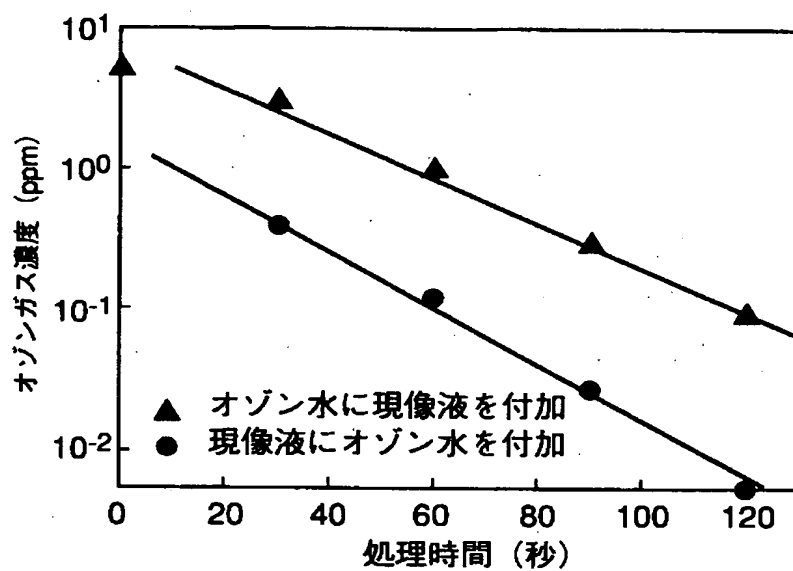
【図19】



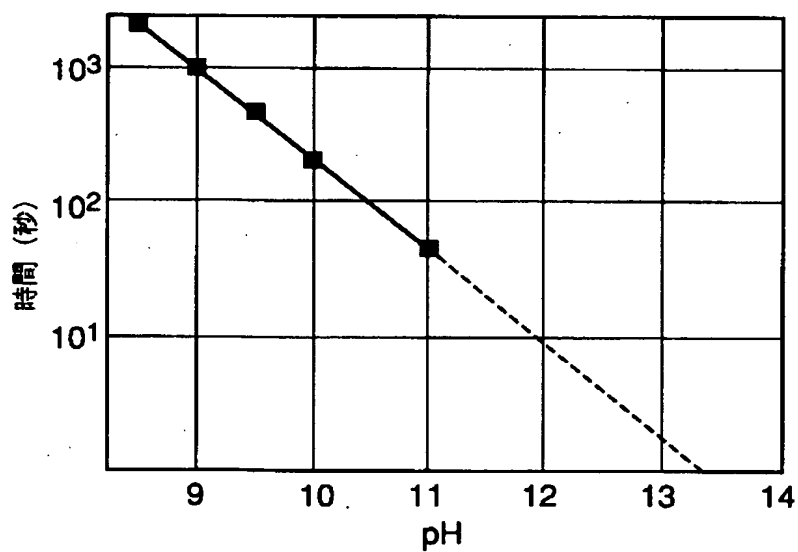
【図 20】



【図 2 1】



【図 2 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】レジスト膜に形成されたパターンの基板全域及び微小領域における寸法差を抑制し、現像工程で生じる欠陥を低減する。

【解決手段】露光された感光性レジスト膜 3 0 1 a, b の表面に、酸化作用を有する酸化性液体を塗布し、該酸化性液体により該レジスト膜の表面を酸化して酸化層 3 1 0 を形成する前処理を行う工程と、表面が酸化された前記感光性レジスト膜に対して現像液 3 0 2 を供給して、該レジスト膜の現像を行う工程と、前記被処理基板の表面に洗浄液を供給して、該基板を洗浄する工程とを含む。

【選択図】 図 6



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2001年 7月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
氏 名 株式会社東芝